

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-262404

(43)Date of publication of application : 25.12.1985

(51)Int.Cl. H01F 1/34
C01G 49/00
C04B 35/38

(21)Application number : 59-119539 (71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL
METALS CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.1984 (72)Inventor : SUENAGA YOSHIHIRO

(54) MANUFACTURE OF MN-ZN FERRITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain superior magnetic property by adding prescribed quantity of CaO or Nb₂O₅ and one sort of SiO₂, N₂O₅, Al₂O₃, CoO, CuO and ZrO₂ after heat-treatment at higher than 1,000° C, to the calcinated material of Mn-Zn system ferrite which is prescribed constitution.

CONSTITUTION: Calcinated powder which is basic constitution of 50W70mol% Fe₂O₃, 10W40mol% MnO, 5W30mol% ZnO is provided. At least one sort of 0.01W 0.2wt% CaO, 0.01W1wt% SnO₂, 0.001W1wt% SiO₂, 0.001W0.1wt% V₂O₅, 0.01W 1wt% Al₂O₃, 0.01W0.3wt% CuO or 0.01W0.2wt% ZrO₂ is performed heat-treatment previously at higher than 1,000° C in atmosphere, thereafter, is composited and added to the calcinated material and is performed fine grinding, forming and sintering. Heating is restricted at 50W200° C/hr and is cooled gradually. By this means, additives are reacted enough each other and the additive is existed stably in grain boundary of Mn-Zn ferrite and reactivity is few, also sintering ferrite itself is controlled generation of strain. As the result, abnormal crystal texture is not generated even at high sintering temperature and low magnetic loss property is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-262404

⑫ Int. Cl. 1
 H 01 F 1/34
 C 01 G 49/00
 C 04 B 35/38

識別記号 庁内整理番号
 7354-5E
 7202-4G
 7412-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 Mn-Znフェライトの製造方法

⑭ 特願 昭59-119539
 ⑮ 出願 昭59(1984)6月11日

⑯ 発明者 末永義弘 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
 ⑰ 出願人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地
 ⑱ 代理人 弁理士 押田良久

明 細 書

1. 発明の名称

Mn-Znフェライトの製造方法

2. 特許請求の範囲

1

Fe_2O_3 50~70モル%、

MnO 10~40モル%、

ZnO 5~30モル%、

からなる基本組成に対し、

CaO 0.01~0.2wt%、

SiO₂ 0.01~1wt%と、

SiO₂ 0.001~0.1wt%、

V₂O₅ 0.001~0.1wt%、 Al₂O₃ 0.01~1wt%、

Nb₂O₅ 0.005~0.2wt%、 CoO 0.01~1wt%、

CaO 0.01~0.3wt%、 ZrO₂ 0.01~0.2wt%

のうち少なくとも1種からなる添加物を、 予め大

気中で1000°C以上に加熱処理した後、 上記基本組

成の仮焼原料に配合添加し、 微粉碎したのち成型、

焼結することを特徴とするMn-Znフェライトの製

造方法。

3. 発明の詳細な説明

利用産業分野

この発明は、 Mn-Zn系フェライトの製造方法に係り、 高い焼結温度でも異常結晶組織を生成することなく、 すぐれた磁気特性、 特に低磁気損失特性を有するMn-Zn系フェライトの製造方法に関する。

背景技術

Mn-Zn系フェライトは、 通信機器、 電子計算機、 VTR、 磁気ヘッド等、 各種民生用機器に多用され、 それぞれの用途に応じた改良が施されている。 今日の機器の小型化並びに高性能化のため、 ますます、 磁気損失の少ない磁性材料が求められている。

かかるMn-Zn系フェライトにおいて、 残留損、 ヒステリシス損、 漏電流損の少ない材料を得る方法として、 従来、 CaO と SiO₂ の複合添加により、 電気抵抗を大きくし、 磁気特性を向上させる手段がよく知られていた。 しかし、 材料の密度を向上させるために、 焼結温度を高くすると、 異常な焼

結反応が起り、焼結組織が大きな結晶と小さな結晶との混在状態を呈し、磁気特性の劣化を招来しやすい問題があった。

そこで、出願人は、特願昭58-241608号にて、高い焼結温度でも異常結晶組織の生成がなく、低磁気損失特性を有するMn-Zn系フェライトを提案したが、さらに、磁気特性のすぐれたMn-Zn系フェライトが望まれている。

発明の目的

この発明は、上記のMn-Zn系フェライトの現状に鑑み、高い焼結温度でも異常結晶組織を生成することなく、すぐれた磁気特性が得られ、特に低磁気損失特性を有するMn-Zn系フェライトを目的として、Mn-Zn系フェライトの磁気特性を向上させることができる製造方法を目的としている。

発明の構成と効果

この発明は、特願昭58-241608号で提案したMn-Zn系フェライトの磁気特性向上を目的に、一般に実施されているMn-Zn系フェライトの製造工程、すなわち、基本組成の原料に対して、添加物を

- 3 -

CuO 0.01 ~ 0.3wt%, ZrO₂ 0.01 ~ 0.2wt% のうち少なくとも1種からなる添加物を、予め大気中で1000°C以上に加熱処理した後、上記基本組成の仮焼原料に配合添加し、微粉碎したのち成型、焼結することを特徴とするMn-Znフェライトの製造方法である。

この発明において、すぐれた磁気特性のMn-Zn系フェライトが得られる理由は、添加物原料の事前の反応化により、添加物がMn-Znフェライトの結晶粒界に安定して存在し、反応性が少なく、焼結フェライト自身の歪発生を抑制するためと考えられる。

この発明において、基本組成の仮焼原料の粉碎時に、添加する添加物原料の事前反応化条件として、大気中で1000°C以上に加熱処理する理由は、1000°C未満では添加物同士の反応が不十分で、磁気特性の向上効果が得られないためであり、また、加熱温度としては高温度よいが、作業性の点から、適宜選定する必要があり、また、加熱雰囲気としては、大気中でよく、加熱速度は、50°C/hr~

焼前の混合時に添加するか、あるいは基本組成原料粉碎時に添加し、ついで成型、焼結あるいは、さらに熱間静水圧プレス処理する工程について、特に、添加物原料の配合処理について種々検討した結果、添加物原料を事前に、反応化の加熱処理した後、基本組成の仮焼原料の粉碎時に配合添加し、これを微粉碎したのち、成型、焼結あるいは、さらに、熱間静水圧プレス処理することにより、従来の製造方法に比べて一段と磁気特性が向上することを知見したものである。

すなわち、この発明は、
Fe₂O₃ 50~70モル%,
MnO 10~40モル%,
ZnO 5~30モル%,
からなる基本組成に対し、
CaO 0.01 ~ 0.2wt%,
SnO₂ 0.01 ~ 1wt%と、
SiO₂ 0.001~ 0.1wt%,
V₂O₅ 0.001~ 0.1wt%, Al₂O₃ 0.01 ~ 1wt%,
Nb₂O₅ 0.005~ 0.2wt%, CoO 0.01 ~ 1wt%,

- 4 -

200°C/hrが好ましく、冷却速度としては徐冷が望ましい。

組成の限定理由

この発明による酸化物磁性材料において、組成を限定した理由を以下に説明する。

Mn-Zn系フェライトの基本組成を、Fe₂O₃ 50~70モル%, MnO 10~40モル%, ZnO 5~30モル%とした理由は、これ以外の組成では、透磁率が極めて小さくなり、また、保磁力も大きくなりすぎて軟質磁性材料として実用的でないためである。

CaOは、低磁気損失を得るために添加するが、0.01wt%未満では電気抵抗が小さくなり、所要の磁気特性が得られず、また、0.2wt%を越える添加では、高密度化のため焼結温度を高くすると、異常組織が発生しやすくなるため、0.01 ~ 0.3wt%とする。

SnO₂は、CaOとの複合添加により、CaO単独の複合よりもさらにすぐれた磁気特性が得られるため添加するが、0.01wt%未満では上記効果が得られず、また、1wt%を越えると、焼結時に異常

粗粒が発生しやすくなるため、0.01～1wt%の添加とする。

また、 SiO_2 、 V_2O_5 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 CoO 、 CuO 、 ZrO_2 のうち少なくとも1種を含有することは、Mn-Zn系フェライトの磁気損失特性の改善に著しい効果があるが、 SiO_2 0.001wt%未満、 V_2O_5 0.001wt%未満、 Al_2O_3 0.01 wt%未満、 Nb_2O_5 0.005wt%未満、 CoO 0.01 wt%未満、 CuO 0.01 wt%未満、 ZrO_2 0.01 wt%未満では、電気抵抗が小さくなり、磁気損失が大きくなり好ましくなく、また、 SiO_2 0.1wt%、 V_2O_5 0.1wt%、 Al_2O_3 1wt%、 Nb_2O_5 0.2wt%、 CoO 1wt%、 CuO 0.3wt%、 ZrO_2 0.2wt%をそれぞれ越えると、焼結時に異常結晶が生成し、磁気損失も大きくなるため好ましくないため、 SiO_2 0.001～0.1wt%、 V_2O_5 0.001～0.1wt%、 Al_2O_3 0.01～1wt%、 Nb_2O_5 0.005～0.2wt%、 CoO 0.01～1wt%、 CuO 0.01～0.3wt%、 ZrO_2 0.01～0.2wt%とする。

なお、この発明の主原料、添加物には、焼成に

- 7 -

成条件を本発明例(No.1～8)と同一条件として、焼成した第1表の比較焼成品の磁気特性を測定し、第2表に示す。

なお、第2表におけるコア損失は、上記リング状焼成品を巻線し、100kHzの交流電流を流し、2000Gのときのコア損失を測定した。

第2表より明らかな如く、この発明の特徴である添加物原料を事前に反応化処理し、基本組成粉碎時に添加配合することにより、Mn-Zn系フェライトは、一段と、コア損失の低減、磁気特性の改善に著しい効果があることが分る。

以下余白

より酸化物となり得る化合物を使用できることは当然である。

実施例

Fe_2O_3 53.5モル%、 MnO 31.5モル%、 ZnO 15モル%、からなる基本組成の原料を配合、混合したのち、850°Cで仮焼成した。

ついで、 CoO 、 SnO_2 及び SiO_2 、 V_2O_5 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 CoO 、 CuO 、 ZrO_2 のうち少なくとも1種を、第1表に示す基本組成に対する配合量及び加熱条件で、大気中にて反応化処理した。

上記の基本組成仮焼原料を、ボールミルで粉碎する際に、反応化処理した上記添加物原料を配合、混合粉碎し、外径36mm×内径24mm×高さ6mm寸法のリング状に成型し、その後、酸素濃度を制御した窒素ガス雰囲気で、1250°C、3時間の条件で焼成した。得られた焼成品の磁気特性を測定し、その結果を第2表に示す。

また、比較のため、添加物原料を未反応化のまま、基本組成の仮焼原料の粉碎時に、添加粉碎する以外は、基本組成、添加物配合量及び成型、焼

- 8 -

No.	CoO	SnO_2	SiO_2	V_2O_5	Al_2O_3	Nb_2O_5	CoO	CoO	ZrO_2	第1表 (wt%)		初期処理条件 大気中 加熱速度 100°C/hr 加熱条件 1250°C×3hr 炉温: 純	初期処理条件 大気中 加熱速度 100°C/hr 加熱条件 1350°C×1hr 炉温: 純
										炉温: 純	炉温: 純		
本 組 成 例	0.1	0.4	0.04	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-
2	0.05	0.4	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0.1	0.1	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	0.05	0.1	0.4	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.1	0.1	0.4	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	0.05	0.1	0.2	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	0.05	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	0.02	0.2	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0.02	0.1	0.2	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	0.05	0.2	0.1	0.005	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
11	0.01	0.1	0.1	0.005	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
12	0.1	0.4	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	0.05	0.4	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	0.1	0.1	0.4	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	0.05	0.1	0.4	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	0.1	0.1	0.2	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	0.1	0.1	0.2	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	0.05	0.2	0.2	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	0.02	0.2	0.2	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- 9 -

-23-

- 10 -

第2表

No	磁気特性			
	μ_l	Br (G)	CH (Oe)	コア損失 (MW/m)
本 1	4200	750	0.13	270
究 2	4600	800	0.13	300
明 3	4600	750	0.15	320
4	4000	800	0.15	330
5	4200	950	0.15	340
6	4000	850	0.14	330
7	4500	750	0.13	320
8	4300	800	0.14	340
9	3500	650	0.17	320
10	3600	750	0.17	330
11	3600	600	0.17	320
比 12	3000	1950	0.14	300
例 13	3500	1650	0.15	350
例 14	4000	1350	0.16	350
15	3100	1450	0.19	360
16	3500	1650	0.18	380
17	3300	1650	0.19	360
18	3700	1350	0.16	380
19	3000	1850	0.20	380

出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 押 田 良 久 

- 11 -

昭 62. 2. 16 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

自発手続補正

昭和59年特許願第 119539号(特開昭
60-262404号, 昭和60年12月25日
発行 公開特許公報 60-2625号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 7(2)

昭和61年11月10日

特許庁長官 賛

印

1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第119539号

2. 発明の名称

Mn-Znフェライトの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目22番地

名称 住友特殊金属株式会社

4. 代理人

住所 東京都中央区銀座3-3-12銀座ビル(561-0274)

氏名 (7390) 弁理士 手田 良久

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

①明細書第6頁15行の「0.01 ~ 0.3」を
「0.01 ~ 0.2」と補正する。

11/11
印

方式
審査